

**Catalytic decomposition of dinitrogen monoxide**

Patent Number: ☐ US5612009  
Publication date: 1997-03-18  
Inventor(s): FETZER THOMAS (DE); BUECHELE WOLFGANG (DE); WISTUBA HERMANN (DE); WITTE CLAUD (DE); BUERGER GERT (DE); HERRMANN GUENTER (DE)  
Applicant(s):: BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4128629  
Application Number: US19940199191 19940228  
Priority Number (s): DE19914128629 19910829; WO1992EP01900 19920820  
IPC Classification: B01J8/00  
EC Classification: B01D53/86F2C, B01J23/50, B01J35/10  
Equivalents: CZ9400344, ☐ EP0600962 (WO9304774), B1, ES2081624T, FI940915, JP6509984T, ☐ PL169899, SK23194, ☐ WO9304774

**Abstract**

PCT No. PCT/EP92/01900 Sec. 371 Date Feb. 28, 1994 Sec. 102(e) Date Feb. 28, 1994 PCT Filed Aug. 20, 1992 PCT Pub. No. WO93/04774 PCT Pub. Date Mar. 18, 1993A supported silver-containing catalyst for the decomposition of dinitrogen monoxide as pure gas or in admixture with other gases and having an aluminum oxide support which has a specific surface area of from 26 to 350 m<sup>2</sup>/g, and a process for the selective catalytic decomposition of dinitrogen monoxide as pure gas or in admixture with other gases at elevated temperature, in which the said supported catalyst is used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 28 629 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 28 629.4  
㉔ Anmeldetag: 29. 8. 91  
㉕ Offenlegungstag: 4. 3. 93

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 J 23/50**  
B 01 J 23/89  
B 01 J 23/48  
B 01 J 23/38  
B 01 D 53/36  
// B 01 J 21/04, 23/10,  
23/44, 23/42, 23/72,  
C 07 C 55/14, C 01 B  
21/22, 21/02, 13/02

DE 41 28 629 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Fetzer, Thomas, Dr.; Büchele, Wolfgang, Dr., 6700  
Ludwigshafen, DE; Wistuba, Hermann, Dr., 6800  
Mannheim, DE; Witte, Claus, Dr., 6702 Bad  
Dürkheim, DE; Bürger, Gert, Dr., 6800 Mannheim,  
DE; Herrmann, Günter, Dr., 6900 Heidelberg, DE

⑤4 Silberhaltiger Trägerkatalysator und Verfahren zur katalytischen Zersetzung von Distickstoffmonoxid

⑤7 Silberhaltiger Trägerkatalysator für die Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid mit einem Aluminiumoxidträger, der eine BET-Oberfläche von 26 bis 350 m<sup>2</sup>/g aufweist, und ein Verfahren zur selektiven katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid bei erhöhter Temperatur, bei dem der genannte Trägerkatalysator eingesetzt wird.

DE 41 28 629 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen silberhaltigen Trägerkatalysator und ein Verfahren zur selektiven katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid unter Einsatz des silberhaltigen Trägerkatalysators.

Die katalytische Zersetzung von Distickstoffmonoxid (Lachgas) ist bereits lange bekannt und in zahlreichen Publikationen im Rahmen kinetischer Untersuchungen beschrieben. Bereits 1936 wird in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Stickstoff, 8. Auflage, Seite 573 ff, die Zersetzung von Distickstoffmonoxid im Quarzgefäß ohne und in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren wie  $\text{SiO}_2$ , Platinfolie, Titandioxid, Platinschwarz,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Holzkohle sowie Thoriumdioxid bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Kinetische Untersuchungen an reinem Silber, an Silber-Gold- und an Silber-Calcium-Legierungen werden von K. E. Hayes, Canad. J. Chem. 37, 583 (1959) beschrieben. R. Larsson gibt in Catalysis Today 4, 235 – 251 (1989) eine Übersicht über die Aktivierungsenergien der Distickstoffmonoxidzersetzung an oxidischen Katalysatoren, insbesondere an Mischoxiden.

Technisches Interesse an der Zersetzung von Distickstoffmonoxid zu Stickstoff und Sauerstoff ging von der NASA aus, die ausgehend von Ammonitrat über Lachgas die Zersetzung in die Elemente nutzen wollte, um aus einer leicht handhabbaren Verbindung Atemluft für Astronauten zu erzeugen (Chem. Abstract 6 1481 (1965)). Als Katalysatoren wurden als geeignet beschrieben: Platin auf verschiedenen anorganischen Trägern, Rhodium auf Aluminiumoxid sowie Nickel-, Kobalt- und Molybdänoxide.

Ein weiteres technisches Anwendungsgebiet stellt die Beseitigung von Anästhesiegasen, z. B. in Operationsräumen dar. Zu diesem Applikationsfall gibt es eine Reihe japanischer Patentschriften. Folgende Katalysatorsysteme werden genannt: Aktivkohle (in JP 54/11 090), Elemente der Eisengruppe in Kombination mit Selten-Erd-Metallen (JP 61/45 487), Platin, Palladium, Rhodium, Indium und/oder Ruthenium (JP 55/31 463) und Kupfer-, Chromoxid auf Aluminiumoxid (JP 61/50 650). Zersetzt wird in der Regel Distickstoffmonoxid in einem Distickstoffmonoxid-Luft-Gemisch (1 : 1). Die JP 61/53 142 beschreibt die Entfernung von Distickstoffmonoxid aus Abgasen an Kobalt-, Kupfer- und Manganoxiden auf gamma-Aluminiumoxid.

In der DE-OS 35 43 640 werden zur Zersetzung von Distickstoffmonoxid palladiumhaltige Katalysatoren offenbart.

Die JP 63/07 826 beschreibt die Entfernung von Distickstoffmonoxid aus Abgasen u. a. an Palladium oder Kupferoxid auf gamma-Aluminiumträger. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration im Gas beträgt im Beispiel 26 ppm.

Die SU 10 11 238 schließlich beschreibt die Zersetzung von Distickstoffmonoxid an Carbiden auf  $\text{CaCl}_2$  als Träger.

In den oben angeführten Publikationen werden durchweg Distickstoffmonoxid-Luft- bzw. Distickstoffmonoxid-Sauerstoff-Gemische zur Reaktion gebracht. Gemäß der DE-OS 35 43 640 werden auch Gemische mit 430 ppm  $\text{NO}_x$  und 4% Wasser (gasförmig) an Palladiumkatalysatoren umgesetzt.

In der nicht vorveröffentlichten DE-P 40 29 061.1 werden Silber enthaltende Trägerkatalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschrieben, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine BET-Oberfläche von 5 bis 25  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Verfahren und ein Katalysator zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem Distickstoffmonoxid zur Verfügung zu stellen, mittels dessen Distickstoffmonoxid auch in Gegenwart höherer Konzentrationen von Stickoxiden und anderer Gase, die nicht Sauerstoff oder Stickstoff sind (insbesondere Abgase, die bei der Herstellung von Adipinsäure z. B. durch Oxidation von Cyclohexanol und Cyclohexanon unter Mitverwendung von Salpetersäure anfallen), in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden kann. Ein weiteres zu lösendes Problem ist dabei der selektive Abbau von Distickstoffmonoxid, ohne daß andere Stickoxide in die Elemente zersetzt werden.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe mit silberhaltigen Trägerkatalysatoren gelöst werden kann, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Silber auf einem Aluminiumoxidträger mit einer BET-Oberfläche von 26 bis 350  $\text{m}^2/\text{g}$  aufgebracht ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur selektiven Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem  $\text{N}_2\text{O}$  bei erhöhter Temperatur an silberhaltigen Trägerkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Trägerkatalysator eingesetzt wird, dessen Aluminiumoxidträger eine BET-Oberfläche von 26 bis 350  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß Distickstoffmonoxid sowohl in Reinstform, in Gemischen mit Sauerstoff oder Luft als auch in Gemischen mit Luft, die größere Mengen an Wasser und/oder größere Mengen an Stickoxiden (Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid) enthalten, selektiv in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden kann, ohne daß dabei die höheren Stickstoffoxide abgebaut werden. Es gelingt problemlos, Distickstoffmonoxid in Gemischen mit z. B. bis zu 50% Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und/oder 20% Wasser in seine Elemente zu zersetzen.

Als Herstellmethode für die Trägerkatalysatoren eignen sich im Prinzip alle Methoden, die in der Literatur zur Herstellung von silberhaltigen Trägerkatalysatoren vorgeschlagen wurden (vgl. z. B. D. I. Hucknall, Selective Oxidations of Hydrocarbons, Academic Press, London (1974), Seite 6). Beispielsweise kann eine Suspension von frisch gefälltem, gut gewaschenem Silberoxid (DE-AS 12 11 607) oder Silbercarbonat (US-PS 30 43 854) auf einen Träger aufgewälzt und die Silberverbindung anschließend thermisch zu Silber zersetzt werden. Bevorzugt eignet sich die Methode, einen grobporösen Träger mit der Lösung eines Silbersalzes (wie z. B. Silbernitrat (US-PS 35 75 888) oder Silberlactat (DE-AS 12 11 607) oder einer Silberkomplexverbindung (z. B. eines Silber-aminocarboxylat-Komplexes (DE-OS 21 59 346)) zu tränken und anschließend durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel oder durch Wärmebehandlung die Silberverbindung zu elementarem Silber zu zersetzen.

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren unter Verwendung von Silber-Amin-Komplexsalzen wird insbesondere auf die DE-P 40 29 061.1 verwiesen, wo dieses Verfahren näher beschrieben ist.

Die bevorzugt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-% Silber bezogen auf das Gewicht des Gesamtkatalysators. Die Silberpartikelgröße im ungebrauchten Katalysator beträgt 0,1 bis 200 nm, bevorzugt 1 bis 100 nm, insbesondere 2 bis 50 nm. Die Bestimmung der Silberpartikelgröße kann z. B. durch XRD (X-ray diffraction) erfolgen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Aluminiumoxidträger besitzen eine BET-Oberfläche von 26 bis 350 m<sup>2</sup>/g. Bevorzugt beträgt die BET-Oberfläche 40 bis 300 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 50 bis 250 m<sup>2</sup>/g. Die Messung der BET-Oberflächen erfolgte mit einem kommerziell erhältlichen Einzelpunkt BET-Meßgerät ("Areamat 1" der Fa. Ströhlein). Im Bereich dieser Oberflächen kann Aluminiumoxid in der alpha-, kappa-, beta-, delta-, theta- oder gamma-Phase vorliegen. Daneben ist das gleichzeitige Vorliegen zweier oder mehrerer Phasen nebeneinander möglich. Der eingesetzte Träger kann aus reinem Aluminiumoxid oder aus Gemischen mit anderen Oxiden bestehen. Die Dotierung von hochoberflächigen Aluminiumoxidträgern, d. h. die Bildung von Mischoxiden, führt zur Erhöhung der thermischen Beständigkeit des Trägers (z. B. DE 34 03 328, DT 25 00 548, Appl. Catal. 7, 211 – 220 (1983), J. Catal. 127, 595 – 604 (1991)). Zusätzlich können die Fremdionen zur katalytischen Aktivität des Katalysators beitragen. Zur Dotierung können im allgemeinen folgende Elemente herangezogen werden: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Metalle der seltenen Erden, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, B, Si, Ge, Sn, Pb, P, Bi. Der Substitutionsgrad von Aluminiumoxid kann z. B. bei 0,01 bis 50 Gew.-% liegen. Durch Calcinierung des dotierten Trägers kann es zur Ausbildung einer Spinellphase kommen.

Die Porosität des Trägers sollte vorteilhaft so beschaffen sein, daß im Aluminiumoxidträger Mesoporen und Makroporen vorliegen. Der Anteil an Poren mit einem Durchmesser von 1 bis 100 nm liegt dabei bevorzugt bei 20 bis 80%, insbesondere bei 30 bis 70%. Zusätzlich sollten weitere Poren im Bereich von 0,1 bis 10 µm sowie im Bereich von 10 bis 1000 µm liegen. Der Anteil der Poren mit einem Durchmesser von 0,1 bis 10 µm sollte im Bereich von 0 bis 60% und der mit einem Durchmesser von 10 bis 1000 µm im Bereich von 0 bis 30% liegen, wobei mindestens aus einem dieser beiden Porendurchmesserbereiche Poren neben den Poren mit einem Durchmesser von 1 bis 100 nm vorhanden sind. Die Verteilung der Poren in den beiden Bereichen 0,1 bis 10 µm und 10 bis 1000 µm sollte so sein, daß sie im Bereich der kleineren Poren eng, im Bereich der größeren dagegen breiter ist. Im allgemeinen ist der Anteil an Poren im Bereich von 0,1 bis 10 µm höher als im Bereich von 10 bis 1000 µm. Alternativ hierzu kann eine der beiden letztgenannten Porengruppen fehlen, ohne daß dadurch die Aktivität des Katalysators verringert wird. Es können deshalb sowohl bi- als auch trimodale Porenverteilungen resultieren. Das Porenvolumen der Träger (bestimmt durch H<sub>2</sub>O-Aufnahme) beträgt bevorzugt zwischen 35 und 80 ml/g, was in etwa einem Wert von 30 bis 75 ml/g, gemessen über Hg-Porosimetrie entspricht. Geeignete Träger sind handelsüblich.

Neben Silber können noch andere Aktivkomponenten (Promotoren), insbesondere Cu, Au, Pd, Pt, im Katalysator in Mengen bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Aktivkomponente, vorhanden sein. Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren können in Form von Pellets, Waben, Ringen, Splitt, Voll- und Hohlsträngen oder auch in anderen geometrischen Formen ("shaped catalysts", siehe z. B. US 24 08 164, GB 21 93 907, US 42 33 187) vorliegen.

Für bestimmte Anwendungen ist es dabei wichtig, daß Form und Größe so gewählt werden, daß ein möglichst kleiner Druckverlust entsteht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Distickstoffmonoxid oder ein Distickstoffmonoxid enthaltendes Gasmisch bei erhöhter Temperatur, insbesondere von 200 bis 1000°C über den Trägerkatalysator geleitet und dabei zu Stickstoff und Sauerstoff zersetzt. Bevorzugt liegen die Temperaturen bei 300 bis 900°C, insbesondere bei 400 bis 850°C. Am Reaktoreingang liegen die Temperaturen dabei bei 200 bis 700°C, im Katalysatorbett kann sich die Temperatur durch die exotherme Zersetzung des N<sub>2</sub>O erhöhen. Die GHSV (Gas Hour Space Velocity) kann zwischen 500 und 10 000 NI Gas/l Kat·h, vorzugsweis zwischen 1500 und 6000 NI Gas/l Kat·h liegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel so durchgeführt, daß man reines Distickstoffmonoxid oder Distickstoffmonoxid enthaltende Gasmische oder Distickstoffmonoxid enthaltendes Abgas, z. B. in einem Ofen oder Wärmetauscher, auf die notwendige Reaktortemperatur vorheizt und dann durch ein mit dem Silberkatalysator gefülltes Reaktionsrohr leitet. Das Vorheizen des Reaktionsgases kann auch direkt im Reaktionsrohr durch eine vorgeschaltete Inertmaterialscheit erfolgen.

Im Gasmisch, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird, können neben dem N<sub>2</sub>O insbesondere noch NO und/oder NO<sub>2</sub> vorhanden sein, und zwar in einer Menge von 0,01 bis 50 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtgas. Der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gasmisches beträgt bevorzugt 0,01 bis 50 Vol.-%, insbesondere 0,1 bis 30 Vol.-%. Das Gasmisch kann neben N<sub>2</sub>O und NO/NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>) außerdem noch N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Edelgase enthalten.

Der Druckbereich, in dem das Verfahren im allgemeinen durchgeführt wird, liegt zwischen 0,1 und 20 bar, d. h. es kann bei Unter- und Überdruck gearbeitet werden. Bevorzugt ist die Arbeitsweise bei Normaldruck.

Insbesondere eignet sich der erfindungsgemäße Katalysator und das erfindungsgemäße Verfahren dazu, um N<sub>2</sub>O in den Abgasen, die bei der Herstellung von Adipinsäure z. B. bei der Oxidation von Cyclohexanol und/oder Cyclohexanon mit Salpetersäure entstehen, zu zersetzen.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß N<sub>2</sub>O selektiv zersetzt wird, d. h. eine Zersetzung von NO<sub>x</sub> als Wertprodukt findet nicht statt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, die katalytische Zersetzung von Distickstoffmonoxid sowohl rein als auch in Gasmischen durchzuführen. Die Erfindung stellt sowohl in wirtschaftlicher Hinsicht als auch in Bezug auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators eine deutliche Verbesserung dar.

## Beispiele

Durchführung der Distickstoffmonoxid-Zersetzung: Als Versuchsanlage diente ein 80 cm langes Reaktionsrohr aus Stahl der Güte Hasteloy C, unterteilt in Aufheiz- und Reaktionszone. Der Innendurchmesser beträgt 18 mm. Um den Temperaturverlauf im Rohr messen zu können, wurde ein Innenrohr mit 3,17 mm Außendurchmesser eingesetzt, indem ein Thermoelement leicht verschoben werden kann. Zur besseren Wärmeübertragung wurde der Reaktor in der Aufheizzone mit Inertmaterial (Steatit) gefüllt. Getestet wurden jeweils 40 ml Katalysator (Splitt 1,5 – 2 mm) bei Atmosphärendruck.

## Typische Gaszusammensetzung

N <sub>2</sub> O:	23 Vol.-%;
NO + NO <sub>2</sub> :	17 Vol.-%;
N <sub>2</sub> :	47 Vol.-%;
O <sub>2</sub> :	7,5 Vol.-%;
H <sub>2</sub> O:	3 Vol.-%;
CO <sub>2</sub> :	2,5 Vol.-%;

GHSV: 4000 NI Gas/l Kat · h.

Die N<sub>2</sub>O-Umsätze wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Umsatz in \%} = \frac{\text{Konz. des N}_2\text{O am Gaseintritt} - \text{Konz. d. N}_2\text{O am Gasaustritt}}{\text{Konz. d. N}_2\text{O am Gaseintritt}} \times 100$$

Die Konzentration des N<sub>2</sub>O wurde jeweils gaschromatographisch bestimmt.

## Beispiel 1

Herstellung des Katalysators: 80 g handelsüblicher Aluminiumoxid-Träger (BASF D 10 – 11) (BET-Oberfläche 210 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 65,9 Gew.-%, entsprechend einem Porenvolumen von 65,9 m<sup>3</sup>/g, die Porenverteilung geht aus Fig. 1 hervor) wurde mit 56 ml wäßriger Lösung, die 22,24 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,2 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 163 m<sup>2</sup>/g. Die kristallographische Phase des Trägers war gamma-Aluminiumoxid. Die Silberpartikelgröße betrug 27 nm.

Der Katalysator zeigte über 550 h Laufzeit bei einer Reaktoreingangstemperatur von 550°C N<sub>2</sub>O-Umsätze von > 99%.

Der Katalysator hatte nach Versuchsende eine BET-Oberfläche von 130 m<sup>2</sup>/g. Als einzige kristallographische Phase des Trägers trat auch nach Versuchsende gamma-Aluminiumoxid auf, die Silberpartikelgröße betrug nach dem Versuch 32 nm.

## Beispiel 2

Herstellung des Katalysators: 126,75 g handelsüblicher Aluminiumoxidträger (BET-Oberfläche 157 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 61,3 Gew.-%, Porenverteilung siehe Fig. 2) wurde mit 94 ml wäßriger Lösung, die 35,22 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,2 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 128 m<sup>2</sup>/g. Die kristallographische Phase des Trägers war gamma-Aluminiumoxid.

Der Katalysator zeigte über 280 h Laufzeit bei einer Reaktoreingangstemperatur von 532°C N<sub>2</sub>O-Umsätze von > 99%.

Der Katalysator hatte nach Versuchsende eine BET-Oberfläche von 109 m<sup>2</sup>/g, die kristallographische Phase des Trägers war nach wie vor gamma-Aluminiumoxid.

## Beispiel 3

Herstellung des Katalysators: 160,95 g handelsüblicher Aluminiumoxidträger (BET-Oberfläche 102 m<sup>2</sup>/g; Wasseraufnahme 38,7 Gew.-%) wurde mit 62,3 ml wäßriger Lösung, die 44,71 g AgNO<sub>3</sub> enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 700°C calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,5 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von 82 m<sup>2</sup>/g. Die kristallographische Phase des Trägers war delta-Aluminiumoxid.

Der Katalysator zeigte über 250 h Laufzeit bei einer Reaktoreingangstemperatur von 529°C N<sub>2</sub>O-Umsätze von > 99%.

Der Katalysator hatte nach Versuchsende eine BET-Oberfläche von 77 m<sup>2</sup>/g, die kristallographische Phase

des Trägers war nach wie vor delta-Aluminiumoxid.

#### Beispiel 4

Herstellung des Katalysators: 225 g  $\text{AlO}(\text{OH})$  (Pural SB der Fa. Condea) wurden mit 25 g  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$  und 12,5 g Ameisensäure 5 h verknetet, versträngt, getrocknet und calciniert. 45,3 g hiervon (BET-Oberfläche  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Wasseraufnahme 76 Gew.-%) wurden mit 36,7 ml wäßriger Lösung, die 13,43 g  $\text{AgNO}_3$  enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und abschließend 4 h bei  $700^\circ\text{C}$  calciniert, um das  $\text{AgNO}_3$  zu Ag zu zersetzen. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,3 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von  $157 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Der Katalysator zeigte über 350 h Laufzeit bei einer Reaktortemperatur von  $524^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}$ -Umsätze von  $>99\%$ .

Der Katalysator hatte nach Versuchsende eine BET-Oberfläche von  $139 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Beispiel 5

Herstellung des Katalysators: 225 g  $\text{AlO}(\text{OH})$  (wie in Beispiel 4) wurden mit 25 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  und 12,5 g Ameisensäure 3 h verknetet, versträngt, getrocknet und calciniert. 64,10 g hiervon (BET-Oberfläche  $183 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Wasseraufnahme 76 Gew.-%) wurden mit 50,9 ml wäßriger Lösung, die 17,8 g  $\text{AgNO}_3$  enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und abschließend 4 h bei  $700^\circ\text{C}$  calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,5 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von  $156 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Der Katalysator zeigte über 280 h Laufzeit bei einer Reaktortemperatur von  $530^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}$ -Umsätze von  $>99\%$ .

Der Katalysator hatte nach Versuchsende eine BET-Oberfläche von  $136 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Vergleichsbeispiel 1

Herstellung des Katalysators: 150 g handelsüblicher Aluminiumoxidträger (BET-Oberfläche  $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Wasseraufnahme 29,2 Gew.-%) wurde mit 100 ml wäßriger Lösung, die 41,7 g  $\text{AgNO}_3$  enthält, imprägniert, daraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur stehengelassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet und abschließend 4 h bei  $700^\circ\text{C}$  calciniert. Der so erhaltene Katalysator enthielt 14,6 Gew.-% Silber und hatte eine BET-Oberfläche von  $1,12 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die kristallographische Phase des Trägers war alpha-Aluminiumoxid.

Der Katalysator zeigte zunächst über 150 h Laufzeit bei einer Reaktortemperatur von  $610^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}$ -Umsätze von 97,5%. Danach fiel der Umsatz trotz einer Temperaturerhöhung auf  $630^\circ\text{C}$  weiter auf 86,5%.

#### Vergleichsbeispiel 2

Herstellung des Katalysators: Ein Palladiumkatalysator auf alpha-Aluminiumoxid, wie er z. B. in der DE-OS 35 43 640 beschrieben ist, wurde nachgestellt. 200 g alpha-Aluminiumoxid (BET-Oberfläche  $20,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurden mit NaOH imprägniert und bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Dieser Träger wurde mit 96 ml einer wäßrigen Natriumtetrachloropalladat-II-Lösung, enthaltend 1,29 g Pd, imprägniert, daraufhin drei Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Der  $\text{Pd}^{2+}$ -haltige Träger wurde zur Reduktion des  $\text{Pd}^{2+}$  mit Hydrazin behandelt. Anschließend wurde der Katalysator chlorfrei gewaschen und bei  $120^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene Katalysator enthielt 0,64 Gew.-% Palladium.

Der Katalysator zeigte zunächst über 112 h Laufzeit bei einer Reaktortemperatur von  $600^\circ\text{C}$   $\text{N}_2\text{O}$ -Umsätze von 43,3%. Durch eine Temperaturerhöhung auf  $640^\circ\text{C}$  konnte der Umsatz auf 66,5% gesteigert werden.

#### Patentansprüche

1. Silberhaltiger Trägerkatalysator für die Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid, dadurch gekennzeichnet, daß das Silber auf einem Aluminiumoxidträger mit einer BET-Oberfläche von 26 bis  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  aufgebracht ist.

2. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des Aluminiumoxidträgers 40 bis  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt.

3. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumoxidträger in einer kristallographisch reinen Phase oder in einer gemischten Phase vorliegt.

4. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Aluminiumoxidträger Mesoporen und Makroporen vorliegen.

5. Trägerkatalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Porenverteilung bimodal oder trimodal ist.

6. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumoxidträger aus reinem Aluminiumoxid oder aus Gemischen von Aluminiumoxid mit anderen Oxiden besteht.

7. Trägerkatalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die anderen Oxide in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, vorhanden ist bzw. sind, und es sich um Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, der Metalle der seltenen Erden, des Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, B, Ge, Sn, Pb, P, Bi und/oder Si handelt.

8. Trägerkatalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im dotierten Träger eine Spinellphase vorliegt.

9. Trägerkatalysator nach Ansprüchen 1, 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Träger neben Silber noch weitere Aktivkomponenten, insbesondere Cu, Au, Pd und/oder Pt, aufgebracht sind.

10. Trägerkatalysator nach Ansprüchen 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der auf dem Träger aufgetragenen Aktivkomponente 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtkatalysator, beträgt.

11. Verfahren zur selektiven katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen vorhandenem Distickstoffmonoxid bei erhöhter Temperatur an silberhaltigen Trägerkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10 eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung in Gegenwart von 0,01 bis 50 Vol.-% NO und/oder NO<sub>2</sub>, bezogen auf Gesamtgas, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung bei Temperaturen von 200 bis 1000°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gasgemisches bei 0,01 bis 50 Vol.-% liegt.

15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch neben N<sub>2</sub>O und NO noch N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und/oder Edelgase enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gasgemisch um Abgase aus der Herstellung von Adipinsäure unter Mitverwendung von Salpetersäure handelt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



FIG.1

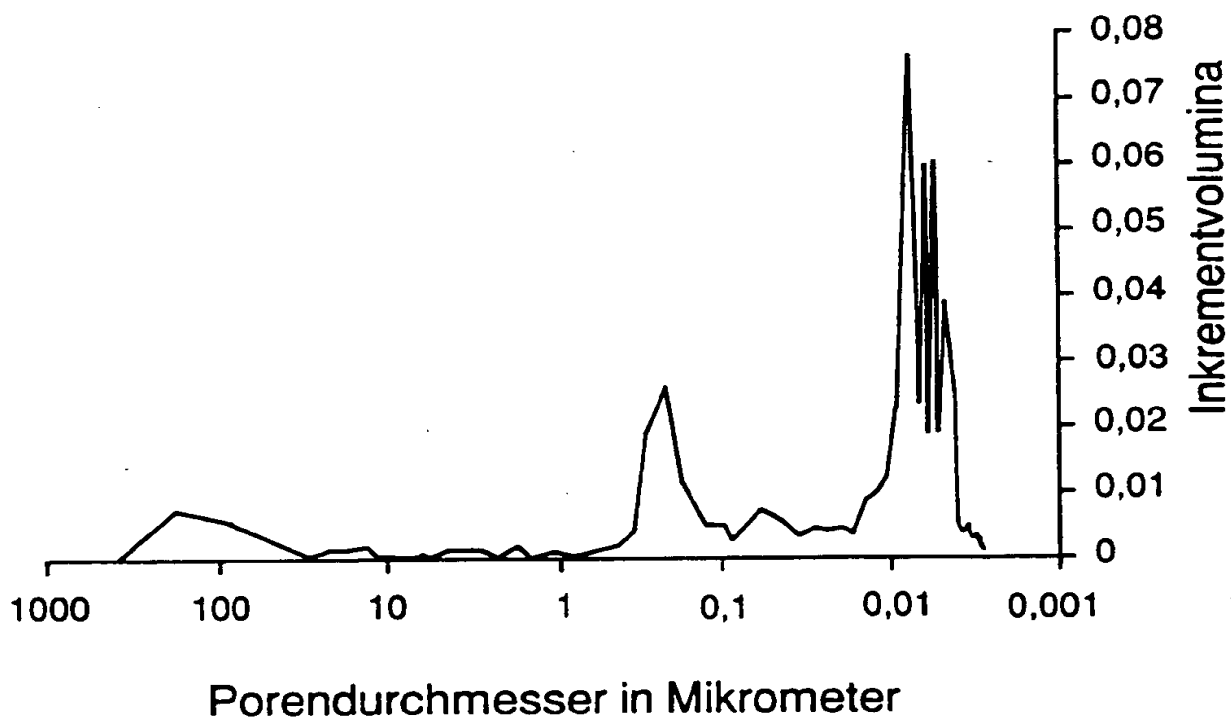


FIG.2

